

PCT/JP2004/003663

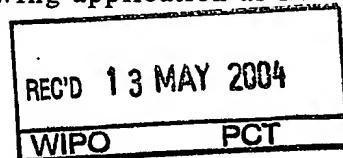
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

18. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年   3 月 2 0 日  
Date of Application:



出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 7 7 9 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 7 9 7 2 ]

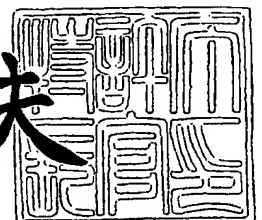
出      願      人                      矢 崎 総 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P044221

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 7/00

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿 1500 番地 矢崎部品株式会社内

    【氏名】 加藤 孝幸

【発明者】

    【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1-14 長崎大学内

    【氏名】 江頭 誠

【発明者】

    【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1-14 長崎大学内

    【氏名】 清水 康博

【発明者】

    【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1-14 長崎大学内

    【氏名】 兵頭 健生

【特許出願人】

    【識別番号】 000006895

    【氏名又は名称】 矢崎総業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100105647

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小栗 昌平

    【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002922

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス中空粒子含有複合材料及び摺動部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 母材中に、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成されるセラミックス中空粒子が分散したセラミックス中空粒子含有複合材料であって、

前記セラミックス中空粒子が、樹脂粉末を前記セラミックス粉末の一部が埋め込まれた状態で被覆してなる前駆体を焼結して得られた中空粒子であることを特徴とするセラミックス中空粒子含有複合材料。

【請求項 2】 前記セラミックス粉末が、粒径及び／または種類の異なる粉末からなる混合粉末であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス中空粒子含有複合材料。

【請求項 3】 前記母材が金属であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のセラミックス中空粒子含有複合部材。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のセラミックス中空粒子含有複合材料からなることを特徴とする摺動部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、母材中に、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成されるセラミックス中空粒子が分散したセラミックス中空粒子含有複合材料、並びにこのセラミックス中空粒子含有複合材料からなる摺動部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、材料の軽量化や強度の増強等を目的として、金属等の母材にセラミックス粒子を分散させた複合材料が広く使用されている。また、今日では、さらなる軽量化のために、セラミックス粉末同士が結合して略球状の多孔質殻層を形成し、内部を中空としたセラミックス中空粒子を母材中に分散させた複合材料も使用されるようになってきており、例えば、アルミニウム（合金）等の金属母材

に、アルミナやシリカ、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素等の中空粒子を、必要に応じて金属繊維や無機繊維等とともに分散させたものが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

#### 【0003】

また、セラミックス中空粒子は、芯材となる大径の樹脂粉末の全面を、樹脂粉末よりも小径のセラミックス粉末からなる粉末層で被覆した前駆体を形成し、前駆体から樹脂粉末を除去するとともに、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層を形成したものが一般的である。（例えば、特許文献3参照）。

#### 【特許文献1】

特開 2002-356754号公報

#### 【特許文献2】

特開 2001-348633号公報

#### 【特許文献3】

特開平 10-258223号公報

#### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の中空セラミックス粒子は、製造に際して、図6に模式的に示すように、前駆体が樹脂粉末10の表面にセラミックス粉末11が付着しているだけであるため、高温乾燥や焼成の際に、セラミックス粉末11が樹脂粉末10から容易に剥がれ落ち、粉末層を均一に保持し難いという問題がある。しかも、高温乾燥や焼成により樹脂粉末10が熱膨張したり、気化したりするため、セラミックス粉末11が外方に向かう圧力を受けて粉末層が崩壊し易くなる。このようなセラミックス粉末11の剥離や粉末層の崩壊の結果、均質な多孔質殻層が形成されず、セラミックス中空粒子は強度不足となり、セラミックス中空粒子含有複合材料もまた強度的に十分なものとはなり難い。

#### 【0005】

また、今日では、セラミックス中空粒子の充填密度を高めて軽量化を更に進めるために、粒径が $100\mu\text{m}$ 以下、更には $20\mu\text{m}$ 以下という微細なセラミックス中空粒子の使用の要望も高くなってきており、そのためには数 $\mu\text{m}$ あるいはサ

ブミクロンオーダーのセラミックス微粉末の使用が余儀なくされる。しかし、このようなセラミックス微粉末による均一な粉末層を維持し、良好な多孔質殻層を形成するのは、さらに困難を極める。

#### 【0006】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、均質で強固な多孔質殻層を有するセラミックス中空粒子を含有し、高強度のセラミックス中空粒子含有複合材料、並びに前記セラミックス中空粒子含有複合材料からなり、耐摩耗性が長期にわたり維持される摺動部材を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、母材中に、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成されるセラミックス中空粒子が分散したセラミックス中空粒子含有複合材料であって、前記セラミックス中空粒子が、樹脂粉末を前記セラミックス粉末の一部が埋め込まれた状態で被覆してなる前駆体を焼結して得られた中空粒子であることを特徴とするセラミックス中空粒子含有複合材料を提供する。

#### 【0008】

上記において、前記セラミックス粉末が、粒径及び／または種類の異なる粉末からなる混合粉末であること、並びに前記母材が金属であることが好ましい。

#### 【0009】

また、本発明は、上記のセラミックス中空粒子含有複合材料からなる摺動部材を提供する。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

#### 【0011】

本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料では、以下に示す方法で製造されるセラミックス中空粒子を用いる。

#### 【0012】

製造に際して、図 1 に示す構成の圧接混合装置 1 を用いる。この圧接混合装置 1 は、回転自在でドラム状を呈するチャンバ 2 の中心軸に、インナー 3 とスクレーパー 4 とを所定距離において配設し、セラミックス粉末と樹脂粉末との混合粉体 5 を投入し、チャンバ 2 を回転させる構成とされている。インナー 3 は、混合粉体 5 の取り入れ及び送り出しを円滑に行えるように、チャンバ 2 の内壁と対向する側の面が断面略半円状を呈しており、またチャンバ 2 の内壁との間で僅かな隙間を形成している。このような構成の圧接混合装置 1 として、例えばメカノフージョンシステム（ホソカワミクロン(株)製 AM-15F）が知られている。

### 【0013】

上記の圧接混合装置 1 では、混合粉末 5 を投入してチャンバ 2 を高速で矢印方向に回転させることにより、混合粉末 5 が遠心力によりチャンバ 2 の内壁に押し付けられ、次いでインナー 3 とチャンバ 2 の内壁との隙間を通過する際に剪断力により樹脂粉末 10 とセラミックス粉末 11 とが相互に押し付け合い（圧接）、セラミックス粉末 11 の一部が樹脂粉末 10 の表面に埋め込まれる。そして、インナー 3 を通過した混合粉末 5 はスクレーパー 4 により削り取られ、同様のプロセスが繰り返される結果、図 2 に示したように、樹脂粉末 10 の全表面を覆うようにセラミックス粉末 11 の一部が埋め込まれた前駆体を得られる。このような埋め込み状態を有する前駆体は、その後の焼成や高温乾燥の際にセラミックス粉体 11 が樹脂粉末 10 から剥れ落ちることがなく、被覆状態を良好に維持したままセラミックス粉末同士が結合し、セラミックス粉末 11 からなる均質で厚い、強固な多孔質殻層が形成される。尚、セラミックス粉末 11 の樹脂粉末 10 への埋込量としては、高温乾燥や焼成の際の剥離防止をより確実にするために粉末体積の 50～80%程度が好ましく、処理時間やチャンバ 2 の内壁とインナー 3 との隙間を適宜調整する。

### 【0014】

上記の圧接混合に際して、チャンバ 2 を加熱してもよい。加熱により樹脂粉末 10 が軟化し、セラミックス粉末 11 が埋め込み易くなる。但し、インナー 3 による押圧作用により若干発熱するため、特に時間の短縮等の必要がない場合には、常温で行うことができる。

## 【0015】

また、混合粉末5における樹脂粉末10とセラミックス粉末11との混合比は特に制限されるものではなく、それぞれの粒径にもよるが、例えば樹脂粉末10とセラミックス粉末11とを重量比で等量ずつ投入すればよい。

## 【0016】

上記の圧接混合により得られた樹脂粉末10とセラミックス粉末11との前駆体を、次いで高温乾燥または焼成し、樹脂粉末10を消失させるとともに、セラミックス粉末11同士を結合させる。高温乾燥は、樹脂粉末10が高吸水性樹脂である場合に採用され、例えば赤外線やマイクロ波等を照射することにより実施できる。一方、焼成は、樹脂粉末10が高吸水性樹脂であっても、他の樹脂であっても適用することができる。それぞれの処理条件は、樹脂粉末10が完全に消失させるのに十分な温度、時間を、樹脂の種類に応じて適宜設定する。また、焼成の場合は、セラミックス粉末11同士を焼結させてより強固な多孔質殻層を形成することができる。従って、焼成条件は、セラミックス粉末11の種類に応じて、その焼成温度や焼成時間を適宜設定する。

## 【0017】

上記の高温乾燥または焼成により本発明で用いるセラミックス中空粒子が得られるが、高温乾燥または焼成に際してセラミックス粉末11が樹脂粉末10から剥がれ落ちることがないため、均質で厚く、強固な多孔質殻層が形成される。具体的には、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の微粉末であり、多孔質殻層の平均厚が $2 \sim 60 \mu\text{m}$ と厚く、破断強度で $5 \times 10^4 \text{MPa}$ 以上の高強度となる。また、平均粒径については、樹脂粉末10の粒径により調整することができる。

## 【0018】

尚、本発明において、樹脂粉末10及びセラミックス粉末11の種類には制限がないが、使用可能な樹脂及びセラミックスをそれぞれ以下に例示する。

## 【0019】

高吸水性樹脂として、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、架橋ポリビニルアルコール変性物、部分



中和ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋体、エチレン-ビニルアルコール系重合体等が挙げられる。また、特公昭49-43395号公報、特公昭53-46199号公報、特公昭55-21041号公報、特公昭53-13495号公報、特公昭55-19243号公報、特公昭60-25045号公報、特開昭54-20093号公報、特開昭55-84304号公報、特開昭56-91837号公報、特開昭56-93716号公報、特開昭56-161408号公報、特開昭58-71907号公報、特開昭56-36504号公報、特開昭57-21405号公報、特開昭61-87702号公報、特開昭61-157513号公報、特開昭62-62807号公報、特開平2-49002号公報等に記載の高吸収性樹脂、さらには特開昭58-180233号公報、特開昭58-117222号公報、特開昭58-42602号公報等に記載の加工処理された高吸水性樹脂も使用できる。

#### 【0020】

また、高吸水性樹脂以外の樹脂としては、球状高分子であるポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン等を使用することができる。

#### 【0021】

一方、セラミックスとしては、各種の酸化物や窒化物、炭化物が一般的である。一般鉱物であってもよく、例えばシャモット、珪砂、陶石、長石、ムライト、コーディエライト、アパタイト、スラグ、シラス、フライアッシュ等を使用することができる。また、セメント類も使用可能であり、例えばポルトランドセメント、アルミナセメント、急硬高強度セメント、膨張セメント、酸性リン酸塩セメント、コロイドセメント、焼セッコウ、石灰スラグセメント、高炉セメント、高硫酸塩スラグセメント、キーンズセメント、石灰シリカセメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、ケイ酸ナトリウム系セメント、ケイ酸カリウム系セメント、水ガラス、オキシクロライドセメント、リン酸セメント等が挙げられる。

#### 【0022】

また、セラミックス粉末の粒径は、特に制限されるものではないが、0.01

$\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ が適当である。

#### 【0023】

また、セラミックス粉末は組成の異なる複数種を併用することもでき、さらに粒径の異なる複数種を併用することもできる。特に、粒径の異なる複数種を併用した場合、樹脂粉末10との圧接混合の際に大径粉末の隙間に小径粉末が入り込み、より緻密な多孔質殻層を形成することができる。尚、粒径の異なる複数種を併用する場合、小径粉末を大径粉末に対して重量比で10分の1（10重量%）～20分の1（5重量%）程度にすることが適当である。

#### 【0024】

上記の如く得られるセラミックス中空粒子は、適当な母材に分散され、本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料となる。母材は用途に応じて選択可能であり、樹脂や金属を適宜選択できる。樹脂は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の何れも使用可能である。金属は、制限されるものではないが、アルミニウムや銅、鉄、錫、亜鉛あるいはこれらの合金等が一般的である。また、セラミックス中空粒子と母材との比率も制限されるものではなく、用途に応じて適宜選択できるが、セラミックス中空粒子の充填率としては50～80体積%が一般的である。

#### 【0025】

本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料の製造方法には制限が無く、従来と同様にして金型にセラミックス中空粒子を充填し、そこへ溶融した樹脂や金属を注入し、冷却することにより得られる。但し、母材に金属を用いる場合には、両者の比重の違いからセラミックス中空粒子が金属融液の液面付近に偏在し易いことから、本出願人による特許文献2（特開2001-348633号公報）に記載の方法を用いることが好ましい。

#### 【0026】

即ち、上方が開口した容器本体と、中央に真空引きや圧縮気体の供給を行う操作孔を具備し、容器本体の開口部分を密閉する蓋部とから構成される成型型を用い、先ず、容器本体にセラミックス中空粒子を所定量充填し、その上面を耐熱フィルタで覆い、耐熱フィルタを固定した後、耐熱フィルタの上に母材となる金属を載置して蓋部を被せる。次いで、操作孔を通じて容器内を真空引きして不要な

空気を排除した後、容器本体を加熱して金属を溶融させる。その後、操作孔を通じて不活性ガスを導入し、溶融した金属の上面を所定圧力で所定時間加圧する。これにより、溶融した金属が耐熱フィルタを通過してセラミックス中空粒子の隙間に浸透する。そして、容器本体を金属の固化温度以下に急激に冷却することにより、セラミックス中空粒子が均一に分散したセラミックス中空粒子含有複合材料が得られる。

#### 【0027】

本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料は、表層部に存在するセラミックス中空粒子が摩擦係数を下げることから、特に摺動部材用の材料として好適である。しかも、上記の如くセラミックス中空粒子を形成する多孔質殻層が厚く、高強度であることから、本発明のセラミックス中空粒子含有複合材料からなる摺動部材は耐久性に優れたものとなる。

#### 【0028】

尚、摺動部材の種類は制限されるものではなく、例えば、アルミニウム合金にアルミナ中空粒子、必要に応じて金属繊維やセラミックス繊維等の補強繊維を配合した複合材料を用いて、エンジン用シリンダーやピストンとすることができる。その他にも、ブレーキパッド等に適用できる。

#### 【0029】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

#### 【0030】

##### (試験片の作製)

メカノフュージョンシステム (ホソカワミクロン(株)製AM-15F) に、平均粒径  $10\mu\text{m}$  に分級されたポリメチルメタクリレート粉末と、平均粒径  $0.2\mu\text{m}$  に分級されたアルミナ粉末とを等重量ずつ、さらに平均粒径  $0.011\mu\text{m}$  に分級されたシリカ粉末をアルミナ粉末の5重量%の重量比となるように投入し、チャンバを  $2500\text{rpm}$  で、30分間回転させた。そして、得られた前駆体を  $700^\circ\text{C}$  に加熱された電気炉に入れてポリメチルメタクリレートをガス化させ、

引き続き約 5℃/分の昇温速度で 1600℃まで昇温した後、1600℃にて 3 時間保持し、次いで 5℃/分の降温速度で室温まで冷却した。

#### 【0031】

生成物を電子顕微鏡で観察したところ、粒径が 10～100  $\mu\text{m}$  で、厚さ 2～51  $\mu\text{m}$  の多孔質殻層からなる真球に近い中空粒子 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  95 重量%—SiO<sub>2</sub> 5 重量%) が得られた。

#### 【0032】

そして、得られたアルミナ中空粒子を、直径 10 mm、深さ 20 mm の円筒状のキャビティを有する金型に充填し、そこへアルミニウム合金の溶湯を注入して直径 10 mm、高さ 20 mm の円筒状のアルミナ中空粒子含有アルミニウム合金複合体を得た。次いで、図 3 に示すように、このアルミナ中空粒子含有アルミニウム合金複合体 30 をエポキシ樹脂 20 内に垂直に固定して乾燥させ、試験片を作製した。尚、試験片の寸法は、図示のように、エポキシ樹脂 20 部分が 25 mm×45 mm×16 mm であり、その中央部にアルミナ中空粒子含有アルミニウム合金複合体 30 の先端 31 が突出した形状を呈する。

#### 【0033】

##### (耐摩耗性試験)

作製した試験片について、図 4 に示す方法にて耐摩耗性を評価した。即ち、試験片のアルミナ中空粒子含有アルミニウム合金複合体 30 の先端 31 に、円周面に研磨紙を貼着した研磨輪 40 を 500 gf の負荷をかけて押し付け、研磨輪 40 を 30 mm のストロークで水平方向に往復動させた。そして、100 回、500 回及び 1000 回往復動させた後に試験片の重量を測定して摩耗による減量を求め、初期重量からの減量率を求めた。結果を図 5 に、本発明品として示す。

#### 【0034】

また、比較のために、下記に示す組成及び粒径を有するアルミナバブル (昭和電工 (株) 製)、フライアッシュ (Microsphere 社製「TV09」) 及びシラスバールン (宇部興産 (株) 製「テラバールン A」) を用いて同様の試験片を作製し、図 4 に示す方法により耐摩耗性を評価した。結果を図 5 に示す。

#### 【0035】

【表 1】

		アルミナバブル	フライアッシュ	シラスバブル
粒径 ( $\mu\text{m}$ )		400~1600	100~200	10~100
組成 (重量%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	99.1	54	15
	$\text{SiO}_2$	0.6	36	80
	他成分	0.3	10	5

## 【0036】

図5から、本発明品は摩耗による減量が少なく、耐摩耗性が長期にわたり維持できることがわかる。

## 【0037】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、高強度のセラミックス中空粒子含有複合材料が得られる。また、耐摩耗性を長期にわたり維持できる摺動部材が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明で用いるセラミックス中空粒子の製造に好適な製造装置の構成を説明する模式図である。

## 【図2】

図1に示す製造装置により得られる、樹脂粉末とセラミックス粉末とからなる前駆体を模式的に示した図である。

## 【図3】

実施例において、耐摩耗性を評価するために用いた試験片を示す断面図(A)及び上面図(B)である。

## 【図4】

実施例における耐摩耗性の評価方法を説明するための模式図である。

## 【図 5】

実施例で得られた、耐摩耗性の評価結果を示すグラフである。

## 【図 6】

従来のセラミックス中空粒子の製造方法を説明するための図であり、樹脂粉末とセラミックス粉末とからなる前駆体を模式的に示した図である。

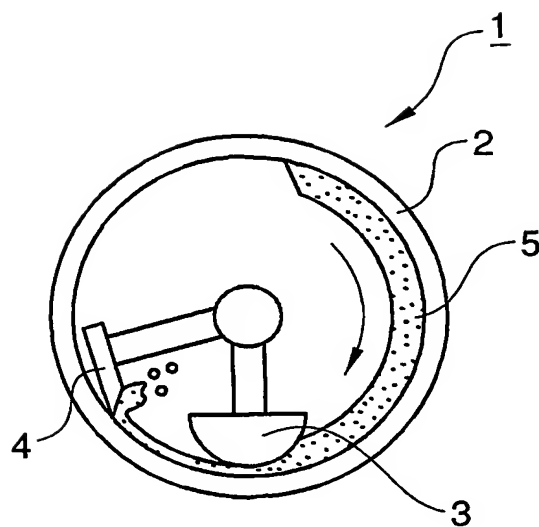
## 【符号の説明】

- 1 圧接混合装置
- 2 チャンバ
- 3 インナー
- 4 スクレーパー
- 5 混合粉末
- 10 樹脂粉末
- 11 セラミックス粉末
- 20 エポキシ樹脂
- 30 アルミナ中空粒子含有アルミニウム合金複合材料
- 40 摩耗輪

【書類名】

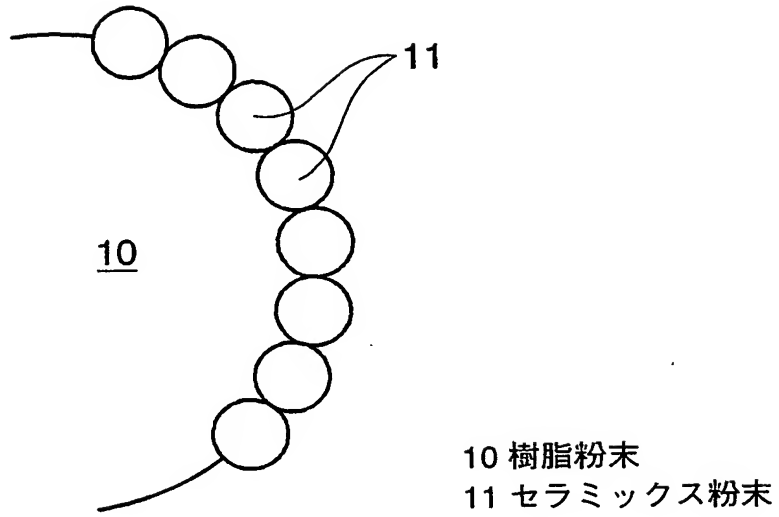
図面

【図 1】



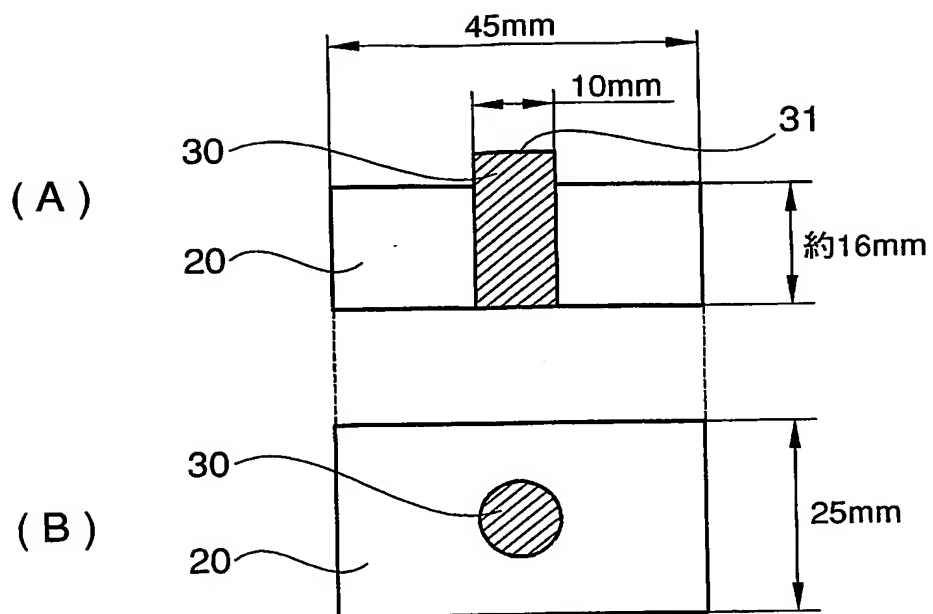
- 1 圧接混合装置
- 2 チャンバー
- 3 インナー
- 4 スクレーパー
- 5 混合粉末

【図 2】

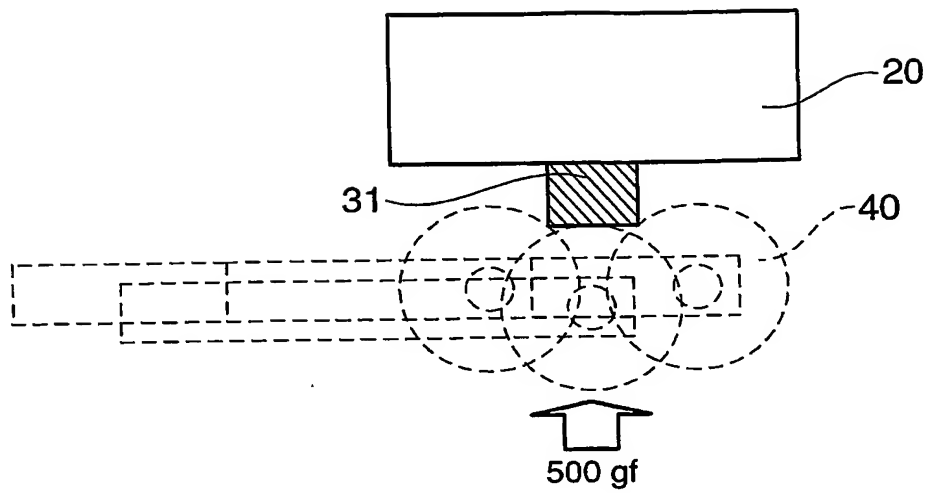




【図 3】

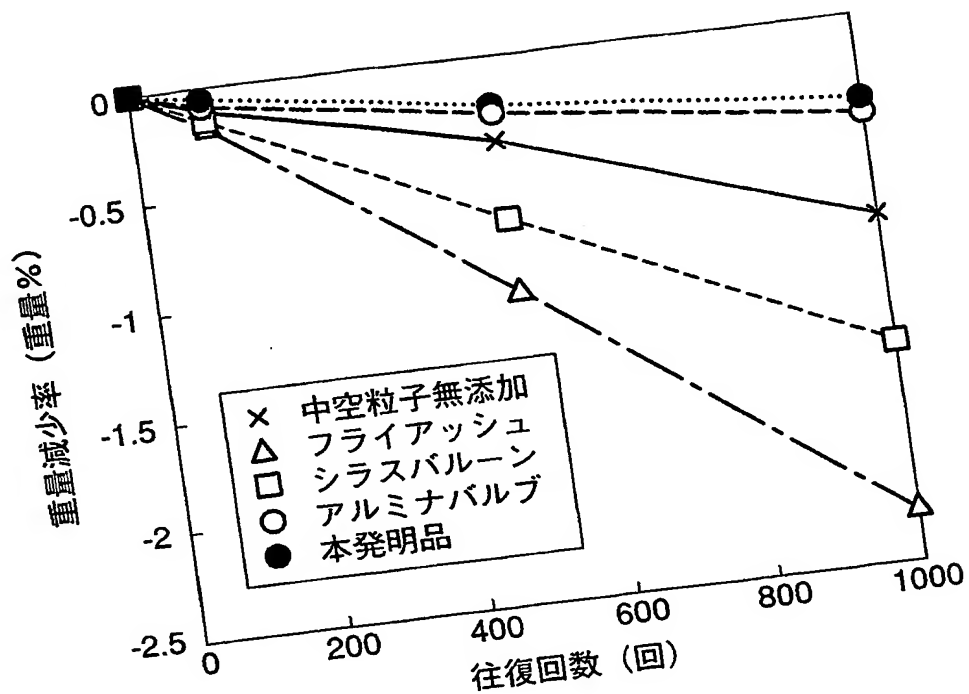


【図 4】



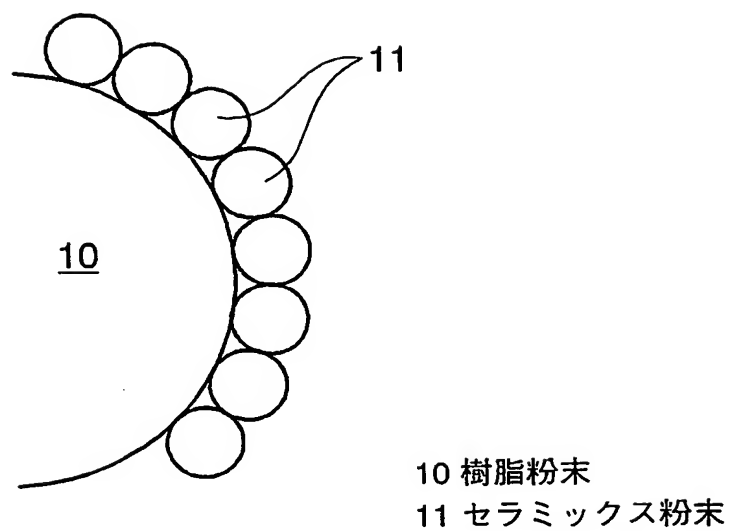
特願 2003-077972

【図 5】



Best Available Copy

【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均質で強固な多孔質殻層を有するセラミックス中空粒子を含有し、高強度のセラミックス中空粒子含有複合材料、並びに前記セラミックス中空粒子含有複合材料からなり、耐摩耗性が長期にわたり維持される摺動部材を提供する。

【解決手段】 母材中に、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成されるセラミックス中空粒子が分散したセラミックス中空粒子含有複合材料であって、前記セラミックス中空粒子が、樹脂粉末を前記セラミックス粉末の一部が埋め込まれた状態で被覆してなる前駆体を焼結して得られた中空粒子であるセラミックス中空粒子含有複合材料、並びに前記セラミックス中空粒子含有複合材料からなる摺動部材。

【選択図】 図 5

特願 2 0 0 3 - 0 7 7 9 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 8 9 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区三田 1 丁目 4 番 2 8 号

氏 名

矢崎総業株式会社